

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-310561

(43)Date of publication of application : 24.11.1998

(51)Int.Cl.

C07C211/54
B01J 31/22
C07C209/10
C07C211/55
C07C211/56
C07C211/58
C07C211/59
C07C211/61
C07C213/02
C07C217/84
// C07B 61/00

(21)Application number : 09-119477

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 09.05.1997

(72)Inventor : YAMAMOTO TOSHIHIDE
NISHIYAMA SHOICHI
KOIE YASUYUKI

(54) PRODUCTION OF TERTIARY ARYLAMINES

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a tertiary arylamine, enabling to synthesize the tertiary arylamine from a primary amine in one pot in high activity and in high selectivity.

SOLUTION: This method for producing a tertiary arylamine comprises reacting a primary amine of formula I: $R(NH_2)_n$ [R is an alkyl group or a substituted or unsubstituted aryl group; (n) is 1 or 2] with two different kinds of arylamines of formula II: $Ar_1(X_1)m_1$ [Ar_1 is a substituted or unsubstituted aryl group; X_1 is F, Cl, Br or I; (m_1) is an integer of 1-3] and formula III: $Ar_2(X_2)m_2$ [Ar_2 is a substituted or unsubstituted aryl group different from Ar_1 ; X_2 is F, Cl, Br or I; (m_2) is an integer of 1-3] in the presence of a base and a catalyst comprising a trialkylphosphine and a palladium compound.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 28.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-310561

(43) 公開日 平成10年(1998)11月24日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

C 0 7 C 211/54

C 0 7 C 211/54

B 0 1 J 31/22

B 0 1 J 31/22

X

C 0 7 C 209/10

C 0 7 C 209/10

211/55

211/55

211/56

211/56

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-119477

(22) 出願日

平成9年(1997)5月9日

(71) 出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72) 発明者 山本 敏秀

三重県四日市市別名3-5-1

(72) 発明者 西山 正一

三重県四日市市別名3-5-8

(72) 発明者 鯉江 泰行

三重県員弁郡東員町城山2丁目26番の14

(54) 【発明の名称】 3級アリールアミン類の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 1級アミンから1ポットで3級アリールアミン類を高活性、高選択的に合成できる製造方法を提供する。

【解決手段】 トリアルキルホスフィンとパラジウム化合物からなる触媒及び塩基の存在下で、一般式1の1級アミンと一般式2と3の2種類の異なるアリールハライドとを反応させる。

$R(NH_2)_n$ (1)

(Rはアルキル基又は置換若しくは無置換のアリール基、nは1又は2を表す。)

$Ar_1(X_1)_{m1}$ (2)

(Ar₁は置換又は無置換のアリール基、X₁はF、Cl、Br又はI、m₁は1~3の整数を表す。)

$Ar_2(X_2)_{m2}$ (3)

(Ar₂はAr₁とは異なる置換又は無置換のアリール基、X₂はF、Cl、Br又はI、m₂は1~3の整数を表す。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 トリアルキルホスフィンとパラジウム化合物からなる触媒及び塩基の存在下で、下記一般式

(1)



(式中、Rはアルキル基又は置換若しくは無置換のアリール基を表し、nは1又は2を表す。)で示される1級アミンと、下記一般式(2)



(式中、Ar1は置換又は無置換のアリール基を表し、X1はF、Cl、Br又はIを表し、m1は1～3の整数を表す。)及び下記一般式(3)

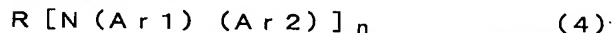


(式中、Ar2はAr1とは異なる置換又は無置換のアリール基を表し、X2はF、Cl、Br又はIを表し、m2は1～3の整数を表す。)で示される2種類の異なるアリールハライドとを反応させることを特徴とする3級アリールアミン類の製造方法。

【請求項2】 請求項1に記載の製造方法において、一般式(1)で示される1級アミンと、一般式(2)及び一般式(3)で示されるアリールハライドとを同時に反応させることを特徴とする3級アリールアミン類の製造方法。

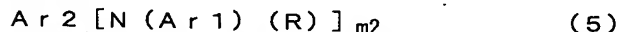
【請求項3】 請求項1に記載の製造方法において、一般式(1)で示される1級アミンと一般式(2)で示されるアリールハライドとを反応させ2級アミンを得、引き続き該2級アミンと一般式(3)で示されるアリールハライドとを反応させることを特徴とする3級アリールアミン類の製造方法。

【請求項4】 請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の製造方法において、一般式(2)中のm1が1であり、一般式(3)中のm2が1であることを特徴とする下記一般式(4)



(式中、Rはアルキル基又は置換若しくは無置換のアリール基を表し、Ar1は置換又は無置換のアリール基を表し、Ar2はAr1とは異なる置換又は無置換のアリール基を表し、nは1又は2を表す。)で示される3級アリールアミン類の製造方法。

【請求項5】 請求項1乃至請求項3のいずれかに記載の製造方法において、一般式(1)中のnが1であり、一般式(2)中のm1が1であることを特徴とする一般式(5)



(式中、Rはアルキル基又は置換若しくは無置換のアリール基を表し、Ar1は置換又は無置換のアリール基を表し、Ar2はAr1とは異なる置換又は無置換のアリール基を表し、m2は1～3の整数を表す。)で示される3級アリールアミン類の製造方法。

【請求項6】 請求項1乃至請求項5のいずれかに記載

の製造方法において、R、Ar1及びAr2がそれぞれ相異なることを特徴とする3つの異なる置換基を有する3級アリールアミン類の製造方法

【請求項7】 トリアルキルホスフィンが、トリ-tert-ブチルホスフィンであることを特徴とする請求項1乃至請求項6のいずれかに記載の3級アリールアミン類の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明に属する技術分野】本発明は3級アリールアミン類の製造方法に関する。アリールアミン類は、医薬、農薬の中間体、有機電界発光(有機EL)素子の正孔輸送材料又は有機感光材料として有用な化合物である。

【0002】

【従来の技術】アリールアミン類の合成は、従来、アミンとヨウ化ベンゼン類を用いウルマン(Ullman)反応により行われてきた。例えば、Chem. Lett., pp. 1145~1148, 1989、米国特許第4,764,625号明細書、特開平8-48974公報等には、1当量以上の銅粉及び水酸化カリウムに代表される塩基の存在下デカリン等の不活性炭化水素溶媒中150℃以上で対応するヨウ化ベンゼン類とジアリールアミンとを反応させトリアリールアミンを製造することが記載されている。

【0003】また最近、2級アミンとアリールハライドとの反応例ではあるが、Stephen L. Buchwaldらによりアリールハライドとアミン化合物からアリールアミン類を合成する方法が報告された(Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 34, No. 12, 1348(1995))。この方法は、アリールブロマイドを原料とし、塩基としてナトリウム-tert-ブトキシドを塩基を用い、ビス(ジベンジリデンアセトン)-ビス(トリ-tert-ブチルホスフィン)パラジウム又はジクロロビス(トリ-tert-ブチルホスフィン)パラジウム、即ちトリ-tert-ブチルホスフィンを配位子とするパラジウム化合物を触媒として、アリールアミン類を合成するものである。また類似の方法が、John F. Hartwigらによって報告されている(Tetrahedron Letters, Vol. 36, No. 21, 3609(1995))。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらウルマン反応による方法では、反応剤として高価なヨウ化物を用いなければならず、応用性が乏しいばかりでなく、反応収率も十分なものとはいえなかった。また150℃以上の高温と長い反応時間を要し、更に銅粉を大量に使用するため、大量の銅を含む廃液が生成し、環境上の問題もあった。

【0005】またトリ-tert-ブチルホスフィンを配位子とするパラジウム化合物を触媒として用いる方法では、

1級アミンとアリールハライドとを反応させた場合には、反応活性が低くなり長時間を要するばかりでなく、引き続いて得られた2級アミンとアリールハライドを反応させた場合には、配位子であるトリ-*o*-トリルホスフィンとの立体反発が大きくなり、反応がほとんど進行しないという問題があった。

【0006】本発明は上記の課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、1級アミンから1ポットで3級アリールアミン類を高活性、高選択的に合成できる製造方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、驚くべきことに、トリアルキルホスフィンとパラジウム化合物からなる触媒及び塩基の存在下で、1級アミンと2種類の異なるアリールハライドを反応させることにより、3級アリールアミン類を高活性、高選択的に合成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】即ち本発明は、トリアルキルホスフィンとパラジウム化合物からなる触媒及び塩基の存在下で、下記一般式(1)



(式中、Rはアルキル基又は置換若しくは無置換のアリール基を表し、nは1又は2を表す。)で示される1級アミンと、下記一般式(2)



(式中、Ar₁は置換又は無置換のアリール基を表し、X₁はF、Cl、Br又はIを表し、m₁は1～3の整数を表す。)及び下記一般式(3)



(式中、Ar₂はAr₁とは異なる置換又は無置換のアリール基を表し、X₂はF、Cl、Br又はIを表し、m₂は1～3の整数を表す。)で示される2種類の異なるアリールハライドとを反応させることを特徴とする3級アリールアミン類の製造方法である。

【0009】以下本発明につき詳細に説明する。

【0010】本発明で使用される、下記一般式(1)



(式中、Rはアルキル基又は置換若しくは無置換のアリール基を表し、nは1又は2を表す。)で示される1級アミンとしては特に限定するものではなく、Rとしては、通常炭素数1～18のアルキル基又は炭素数6～22の置換若しくは無置換のアリール基が用いられる。

【0011】本発明で使用される1級アミンとしては、具体的には、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、*n*-アミルアミン、イソアミルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロヘキシルアミン、*n*-ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、2-アミノヘプタン、

3-アミノヘプタン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、1-テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、1-ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン等の1級アルキルアミン類；エチレンジアミン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン等の1級アルキルジアミン類；アニリン、*o*-フルオロアニリン、*m*-フルオロアニリン、*p*-フルオロアニリン、*o*-トルイジン、*m*-トルイジン、*p*-トルイジン、*o*-アニシジン、*m*-アニシジン、*p*-アニシジン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、1-アミノアントラセン、2-アミノアントラセン、2-アミノビフェニル、4-アミノビフェニル、9-アミノフェナントレン、2-トリフルオロメチルトルイジン、3-トリフルオロメチルトルイジン、4-トリフルオロメチルトルイジン等のアリールアミン類；*o*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、フルオレンジアミン、1, 8-ナフタレンジアミン等のアリールジアミン類等を挙げることができる。

【0012】本発明に使用される下記一般式(2)



(式中、Ar₁は置換又は無置換のアリール基を表し、X₁はF、Cl、Br又はIを表し、m₁は1～3の整数を表す。)及び下記一般式(3)



(式中、Ar₂はAr₁とは異なる置換又は無置換のアリール基を表し、X₂はF、Cl、Br又はIを表し、m₂は1～3の整数を表す。)で示されるアリールハライドとしては特に限定するものではないが、Ar₁及びAr₂としては、通常炭素数1～18のアルキル基又は炭素数6～22の置換若しくは無置換のアリール基が用いられ、芳香族環に置換基を有していてもよい。また本発明においてアリール基とは、縮合環式炭化水素を含有するものである。

【0013】本発明に使用されるアリールハライドとしては、具体的には、ブロモベンゼン、*o*-ブロモアニソール、*m*-ブロモアニソール、*p*-ブロモアニソール、*o*-ブロモトルエン、*m*-ブロモトルエン、*p*-ブロモトルエン、*o*-ブロモフェノール、*m*-ブロモフェノール、*p*-ブロモフェノール、2-ブロモベンゾトリフロリド、3-ブロモベンゾトリフロリド、4-ブロモベンゾトリフロリド、1-ブロモ-2, 4-ジメトキシベンゼン、1-ブロモ-2, 5-ジメトキシベンゼン、2-ブロモフェネチルアルコール、3-ブロモフェネチルアルコール、4-ブロモフェネチルアルコール、5-ブロモ-1, 2, 4-トリメチルベンゼン、2-ブロモ-*m*-キシレン、2-ブロモ-*p*-キシレン、3-ブロモ-*o*-キシレン、4-ブロモ-*o*-キシレン、4-ブロモ-*m*-キシレン、5-ブロモ-*m*-キシレン、1-プロ

モ-3- (トリフルオロメトキシ) ベンゼン、1-ブロモ-4- (トリフルオロメトキシ) ベンゼン、2-ブロモビフェニル、3-ブロモビフェニル、4-ブロモビフェニル、4-ブロモ-1, 2- (メチレンジオキシ) ベンゼン、1-ブロモナフタレン、2-ブロモナフタレン、1-ブロモ-2-メチルナフタレン、1-ブロモ-4-メチルナフタレン等のアリールプロミド類；クロロベンゼン、*o*-クロロアニソール、*m*-クロロアニソール、*p*-クロロアニソール、*o*-クロロトルエン、*m*-クロロトルエン、*p*-クロロトルエン、*o*-クロロフェノール、*m*-クロロフェノール、*p*-クロロフェノール、2-クロロベンゾトリフロリド、3-クロロベンゾトリフロリド、4-クロロベンゾトリフロリド、1-クロロ-2, 4-ジメトキシベンゼン、1-クロロ-2, 5-ジメトキシベンゼン、2-クロロフェネチルアルコール、3-クロロフェネチルアルコール、4-クロロフェネチルアルコール、5-クロロ-1, 2, 4-トリメチルベンゼン、2-クロロ-*m*-キシレン、2-クロロ-*p*-キシレン、3-クロロ-*o*-キシレン、4-クロロ-*o*-キシレン、4-クロロ-*m*-キシレン、5-クロロ-*m*-キシレン、1-クロロ-3- (トリフルオロメトキシ) ベンゼン、1-クロロ-4- (トリフルオロメトキシ) ベンゼン、2-クロロビフェニル、3-クロロビフェニル、4-クロロビフェニル、1-クロロナフタレン、2-クロロナフタレン、1-クロロ-2-メチルナフタレン、1-クロロ-4-メチルナフタレン等のアリールクロリド類；ヨードベンゼン、*o*-ヨードアニソール、*m*-ヨードアニソール、*p*-ヨードアニソール、*o*-ヨードトルエン、*m*-ヨードトルエン、*p*-ヨードトルエン、*o*-ヨードフェノール、*m*-ヨードフェノール、*p*-ヨードフェノール、2-ヨードベンゾトリフロリド、3-ヨードベンゾトリフロリド、4-ヨードベンゾトリフロリド、1-ヨード-2, 4-ジメトキシベンゼン、1-ヨード-2, 5-ジメトキシベンゼン、2-ヨードフェネチルアルコール、3-ヨードフェネチルアルコール、4-ヨードフェネチルアルコール、5-ヨード-1, 2, 4-トリメチルベンゼン、2-ヨード-*m*-キシレン、2-ヨード-*p*-キシレン、3-ヨード-*o*-キシレン、4-ヨード-*o*-キシレン、4-ヨード-*m*-キシレン、5-ヨード-*m*-キシレン、1-ヨード-3- (トリフルオロメトキシ) ベンゼン、1-ヨード-4- (トリフルオロメトキシ) ベンゼン、2-ヨードビフェニル、3-ヨードビフェニル、4-ヨードビフェニル、1-ヨードナフタレン、2-ヨードナフタレン、1-ヨード-2-メチルナフタレン、1-ヨード-4-メチルナフタレン等のアリールアイオダイド類；フルオロベンゼン、*o*-フルオロアニソール、*m*-フルオロアニソール、*p*-フルオロアニソール、*o*-フルオロトルエン、*m*-フルオロトルエン、*p*-フルオロトルエン、*o*-フルオロフェノール、*m*-フルオロフェノール、

p-フルオロフェノール、2-フルオロベンゾトリフロリド、3-フルオロベンゾトリフロリド、4-フルオロベンゾトリフロリド、1-フルオロ-2, 4-ジメトキシベンゼン、1-フルオロ-2, 5-ジメトキシベンゼン、2-フルオロフェネチルアルコール、3-フルオロフェネチルアルコール、4-フルオロフェネチルアルコール、5-フルオロ-1, 2, 4-トリメチルベンゼン、2-フルオロ-*m*-キシレン、2-フルオロ-*p*-キシレン、3-フルオロ-*o*-キシレン、4-フルオロ-*o*-キシレン、4-フルオロ-*m*-キシレン、5-フルオロ-*m*-キシレン、1-フルオロ-3- (トリフルオロメトキシ) ベンゼン、1-フルオロ-4- (トリフルオロメトキシ) ベンゼン、2-フルオロビフェニル、3-フルオロビフェニル、4-フルオロビフェニル、4-フルオロ-1, 2- (メチレンジオキシ) ベンゼン、1-フルオロナフタレン、2-フルオロナフタレン、1-フルオロ-2-メチルナフタレン、1-フルオロ-4-メチルナフタレン等のアリールフロリド類等が例示される。

【0014】また、本発明の目的を逸脱しない限りにおいて、1, 2-ジブロモベンゼン、1, 3-ジブロモベンゼン、1, 4-ジブロモベンゼン、9, 10-ジブロモアントラセン、9, 10-ジクロロアントラセン、4, 4'-ジブロモビフェニル、4, 4'-ジクロロジフェニル、4, 4'-ジヨードビフェニル、1-ブロモ-2-フルオロベンゼン、1-ブロモ-3-フルオロベンゼン、1-ブロモ-4-フルオロベンゼン、2-ブロモクロロベンゼン、3-ブロモクロロベンゼン、4-ブロモクロロベンゼン、2-ブロモ-5-クロロトルエン、3-ブロモ-4-クロロベンゾトリフロリド、5-ブロモ-2-クロロベンゾトリフロリド、1-ブロモ-2, 3-ジクロロベンゼン、1-ブロモ-2, 6-ジクロロベンゼン、1-ブロモ-3, 5-ジクロロベンゼン、2-ブロモ-4-フルオロトルエン、2-ブロモ-5-フルオロトルエン、3-ブロモ-4-フルオロトルエン、4-ブロモ-2-フルオロトルエン、4-ブロモ-3-フルオロトルエン、トリス (4-ブロモフェニル) アミン、及び1, 3, 5-トリブロモベンゼン等のハロゲン原子を2つ以上、好ましくは2~3個有するアリールハライドも使用することができる。

【0015】これらハロゲン原子を2つ以上有するアリールハライドは、2級アミン製造後に加えることが好ましい。

【0016】本発明においてアリールハライドの添加方法は、特に限定するものではなく、例えば、反応開始前に1級アミンと同時に2種類の異なるアリールハライドを添加しこれらを反応させてもよいし、まず1級アミンと一方のアリールハライドを反応させた後、生成した2級アミンに他方のアリールハライドを添加しこれらを反応させてもよい。3級アリールアミンをより高選択的に

製造できることから、後者の逐次的に異なるアリールハライドを添加する方法が好ましい。

【0017】本発明においてアリールハライドの添加量は特に制限されるものではないが、1級アミンと同時に2種類の異なるアリールハライドを添加する場合には、1級アミン1モルに対して、それぞれ0.5モル倍～10モル倍の範囲が適当であり、経済性及び未反応のアリールハライドの分離等、後処理を簡便とするため、好ましくは1級アミン1モルに対してそれぞれ0.7モル倍～5モル倍である。また逐次的に異なるアリールハライドを添加する場合は、最初に添加するアリールハライドは、1級アミンのアミノ基1つに対して、0.5～1.5倍モルの範囲で反応系に添加すればよいが、目的とする3級アリールアミンの選択率を向上させるという観点から、より好ましくは、該1級アミンのアミノ基1つに対して0.9モル～1.1倍モルの範囲で反応系に添加すればよい。

【0018】また、2級アミン製造後に添加されるアリールハライドは、原料とした1級アミンのアミノ基1つに対して0.1～10モル倍添加すればよいが、反応終了後の未反応のアリールハライド及び未反応の2級アミンの分離操作が煩雑となることから好ましくは、1級アミンのアミノ基1つに対して0.9～5倍モル添加すればよい。

【0019】本発明で触媒成分として使用するパラジウム化合物としては、パラジウム化合物であれば特に制限するものではなく、例えば、ヘキサクロロパラジウム

(IV) 酸ナトリウム四水和物、ヘキサクロロパラジウム (IV) 酸カリウム等の4価のパラジウム化合物類；塩化パラジウム (II)、臭化パラジウム (II)、酢酸パラジウム (II)、パラジウムアセチルアセトナート (II)、ジクロロビス (ベンゾニトリル) パラジウム (II)、ジクロロビス (アセトニトリル) パラジウム (II)、ジクロロビス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (II)、ジクロロテトラアンミンパラジウム (II)、ジクロロ (シクロオクター-1, 5-ジエン) パラジウム (II)、パラジウムトリフルオロアセテート (II) 等の2価パラジウム化合物類；トリス (ジベンジリデンアセトン) ニパラジウム (0)、トリス (ジベンジリデンアセトン) ニパラジウムクロロホルム錯体 (0)、テトラキス (トリフェニルホスフィン) パラジウム (0) 等の0価パラジウム化合物等を挙げることができる。

【0020】本発明においてパラジウム化合物の使用量は、特に限定するものではないが、1級アミン1モルに対し、パラジウム換算で0.00001～20.0モル%である。パラジウムが上記範囲内であれば、高い選択率で3級アリールアミンが合成できるが、高価なパラジウム化合物を使用することから、より好ましくは、該1級アミン1モルに対し、パラジウム換算で0.001～

5.0モル%である。

【0021】本発明で触媒成分として使用されるトリアルキルホスフィンとしては、特に限定するものではなく、例えば、トリエチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリスプロピルホスフィン、トリーノブチルホスフィン、トリスブチルホスフィン、トリーセーブチルホスフィン、トリーtertブチルホスフィン等が例示できる。高い反応活性を有することから好ましくはトリーtertブチルホスフィンである。

【0022】トリアルキルホスフィンの使用量は、パラジウム化合物に対して0.01～10000倍モル使用すればよい。トリアルキルホスフィンが上記使用量の範囲であればアリールアミンの選択率に変化はないが、高価なトリアルキルホスフィンを使用することから、より好ましくはパラジウム化合物に対して0.1～10倍モルである。

【0023】本発明では、触媒成分としてパラジウム化合物とトリアルキルホスフィンが必須であり、両者を組み合わせて触媒として反応系加える。添加方法は、反応系にそれぞれ単独に加えても、予め錯体の形に調製して添加してもよい。

【0024】本反応で使用できる塩基としては、ナトリウム、カリウムの炭酸塩やアルカリ金属アルコキシド等の無機塩基及び3級アミン等の有機塩基から選択すればよく、特に制限するものではないが、より好ましくは、例えばナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシド、リチウムtertブトキシド、ナトリウムtertブトキシド、カリウムtertブトキシド等のようなアルカリ金属アルコキシドであって、それらは反応場にそのまま加えても、またアルカリ金属、水素化アルカリ金属及び水酸化アルカリ金属とアルコールからその場で調製して反応場に供してもよい。

【0025】使用する塩基の量は、特に制限されるものではないが、反応に添加する2種類の異なるアリールハライドのハロゲン原子に対して、0.5倍モル以上使用することが好ましい。塩基の量が、0.5倍モル未満では、反応活性が低下しアリールアミンの収率の低下を招くため好ましくない。塩基の量は大過剰に加えてもアリールアミンの収率に変化はないが、反応終了後の後処理操作が煩雑になることから、より好ましくは、1.0～5倍モル以下である。

【0026】本発明における反応は、通常は不活性溶媒下に実施され、そのような不活性溶媒としては、本反応を著しく阻害しない溶媒であればよく、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル溶媒；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホトリアミド

等を例示することができる。より好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒である。

【0027】本発明は、常圧下、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で実施することが好ましいが、たとえ加圧条件であっても実施することができる。

【0028】本発明は、反応温度20℃～300℃、より好ましくは50℃～200℃の範囲、反応時間は、数分の至は72時間の範囲から選択すればよい。

【0029】

【発明の効果】本発明により、電子材料等で有用な3級アリールアミンを、トリアルキルホスフィンとパラジウム化合物からなる触媒と塩基の存在下、1級アミンと2種類の異なるアリールハライドから、従来になく高活性・高選択的に合成可能となった。

【0030】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、以下に示す収率は、仕込みの1級アミンを基準に算出した。

【0031】調製例1

窒素中、室温下トリス（ジベンジリデンアセトン）ニパラジウム（Aldrich製）、*o*-キシレン5mlを20mlナス型フラスコに加えた。撹拌下、トリ-*t*-ブチルホスフィン（関東化学）を加え（トリ-*t*-ブチルホスフィン/Pdモル比=4/1）、80℃の湯浴上で10分間加熱撹拌し触媒とした。

【0032】調製例2

パラジウム化合物をトリス（ジベンジリデンアセトン）ニパラジウムクロロホルム錯体から酢酸パラジウムとした以外は実施例1と同様の操作を行い触媒とした。

【0033】調製例3

公知方法（J. Organomet. Chem., 65, 253（1974））に基づき、トリス（ジベンジリデンアセトン）ニパラジウムクロロホルム錯体を合成した。窒素中、室温下、合成した錯体51.8mgを調製例1と同様の操作により調製した。

【0034】実施例1

冷却管、温度計及び調製例1で調製した触媒を含む*o*-キシレン溶液約5ml（パラジウム原子/アリールハライド=0.25モル%）の入った滴下ロートを付した200ml四つ口フラスコに、室温下アリールハライドとして1-ナフチルブロミド4.14g、1級アミンとして*p*-フルオロアニリン2.22g、及び塩基としてナトリウム-*t*-ブトキシド4.61g（以下*t*-BuONaと略す）（*t*-BuONa/1級アミン=2.4/1）を各々*o*-キシレン20mlで流し込んだ。窒素を約20分間撹拌流通させた後、加温し80℃で触媒溶液を加えた。引き続き120℃まで加温してから3時間加熱撹拌した。3時間後、異なるアリールハライドとして*p*-ブロモアニソール3.74gを含む*o*-

キシレン溶液を窒素雰囲気下に反応器に添加した。添加後、120℃で12時間加熱撹拌を継続した。反応終了後、GC分析を行った結果、用いたアリールハライドのピークは完全に消失していた。反応終了後、80℃まで放冷し水80mlを加えた。反応液は分液ロートに移し、有機相を分離した。有機相から減圧下に*o*-キシレンを除去した後、カラム精製し6.5gの薄黄色固体を得た。この生成物をGC-MASSにより分析した結果、目的物であるN-（1-ナフチル）-N-（4-メトキシフェニル）-4-フルオロアニリンの分子量343に一致した。生成物の純度はGC分析の結果98重量%であり、収率は92.4モル%であった。

【0035】実施例2

1級アミンを*p*-フルオロアニリンから*m*-トルイジン2.14gに変更し、異なるアリールハライドを*p*-アニソールから*p*-フルオロブロモベンゼン3.50gに変更し、反応時間を12時間から8時間に変更した以外は実施例1と同様の操作を行った。カラム精製し6.23gの黄色固体を得た。この生成物をGC-MASSにより分析した結果、目的物であるN-（1-ナフチル）-N-（3-メチルフェニル）-4-フルオロアニリンの分子量327に一致した。生成物の純度はGC分析の結果96重量%であり、収率は89.2モル%であった。

【0036】実施例3

アリールハライドを1-ナフチルブロミドからブロモベンゼン3.14gに変更し、異なるアリールハライドを*p*-フルオロブロモベンゼンからトリス（4-ブロモフェニル）アミン9.64gに変更した以外は実施例2と同様に反応操作を行った。生成物は、THF/メタノールで再結晶により単離し白色固体14.3gを得た。生成物はMASS分析の結果、目的物である4,4',4''-トリス（3-メチルフェニルフェニルアミノ）トリフェニルアミンの分子量788に一致した。また収率は90.5モル%であった。

【0037】実施例4

アリールハライドをトリス（4-ブロモフェニル）アミンから4,4'-ジブロモビフェニル6.24gに変更した以外は実施例3と同様の操作を行った。再結晶により白色固体9.0gを得た。生成物はMASS分析の結果、目的物であるN,N'-ジフェニル-N,N'-（3-メチルフェニル）-[1,1'-ビフェニル]-4,4'-ジアミンの分子量516に一致した。また、収率は87.0モル%であった。

【0038】実施例5

アリールハライドをトリス（4-ブロモフェニル）アミンから4,4'-ジヨードビフェニル8.16gに変更した以外は実施例3と同様の操作を行った。再結晶の結果、白色固体9.0gを得た。生成物はMASS分析の結果目的物であるN,N'-ジフェニル-N,N'-

(3-メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミンの分子量516に一致した。また、収率は86.8モル%であった。

【0039】実施例6

アリールハライドをトリス(4-ブロモフェニル)アミンから1, 3, 5-トリブロモベンゼン6.30gに変更した以外は実施例3と同様の操作を行った。再結晶の結果11.1gの白色固体を得た。生成物はMASS分析の結果、目的物である1, 3, 5-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)ベンゼンの分子量621に一致した。また、収率は89.5モル%であった。

【0040】実施例7

アリールハライドをトリス(4-ブロモフェニル)アミンから9, 10-ジブロモアントラセンに変更した以外は実施例3と同様の操作を行った。再結晶の結果9.7gの白色固体を得た。生成物はMASS分析の結果、目的物である9, 10-ジ(3-メチルフェニルフェニルアミノ)アントラセンの分子量540に一致した。また、収率は89.5モル%であった。

【0041】実施例8

1級アミンをp-フルオロアニリンからN, N-ジフェニルフェニレンジアミン5.20gに変更し、アリールハライドを1-ナフチルブロミドとp-ブロモアニソールとからブロモベンゼン3.14gと1, 3, 5-トリブロモベンゼン6.30gに変更した以外は実施例1と同様に操作を行った。再結晶の結果、白色固体18.9gを得た。生成物はMASS分析の結果、目的物である1, 3, 5-トリス[N-フェニル-N-(ジフェニルアミノフェニル)アミノ]ベンゼン分子量1080に一致した。また、収率は87.3モル%であった。

【0042】実施例9

1級アミンをp-フルオロアニリンからエチレンジアミン1.2gに変更し、アリールハライドを1-ナフチルブロミドとp-ブロモアニソールとからブロモベンゼン3.14gとo-ブロモトルエン3.42gとした以外は実施例1と同様に操作を行った。再結晶の結果白色固体7.1gを得た。生成物はMASS分析の結果、目的物であるN, N'-ジフェニル-N, N'-ジ(2-メチルフェニル)エチレンジアミンの分子量392に一致した。また、収率は89.9モル%であった。

【0043】実施例10

冷却管、温度計及び調製例1で調製した触媒を含むo-キシレン溶液約5ml(パラジウム原子/1級アミン=0.05モル%)の入った滴下ロートを付した200ml四つ口フラスコに、室温下アリールハライドとして1-

ナフチルブロミド4.14g、1級アミンとしてp-フルオロアニリン2.22g、及びナトリウム-tert-ブトキシド4.61g(以下t-BuONaと略す)(t-BuONa/1級アミン=2.4/リットル)を各々o-キシレン20mlで流し込んだ。窒素を約20分間攪拌流通させた後、加温し80℃で触媒溶液を加えた。引き続き120℃まで加温してから3時間加熱攪拌した。3時間後、p-ブロモアニソール3.74gを含むo-キシレン溶液を窒素雰囲気下に反応器に添加した。添加後、20時間120℃で加熱攪拌を続けた。反応終了後、GC分析を行った結果、用いたアリールハライドのピークは完全に消失していた。反応終了後、80℃まで放冷し水80mlを加えた。反応液は分液ロートに移し、有機相を分離した。有機相から減圧下にo-キシレンを除去した後、カラム精製し5.9gの薄黄色固体を得た。生成物の純度はGC分析の結果98重量%であり、収率は83.9モル%であった。

【0044】実施例11

実施例10のt-BuONa4.61gをt-BuOK5.4gとした以外は実施例10と同様の操作を行った。カラム精製後6.3gの薄黄色固体を得た。GC分析の結果、生成物の純度は98重量%であり、収率は89.1モル%であった。

【0045】実施例12

調製例2で調製した触媒を用いた以外は(パラジウム原子/1級アミン=0.25)、実施例1と同様の操作を行った。カラム精製後5.6gの薄黄色固体を得た。GC分析の結果、生成物の純度は98重量%であり、収率は80.0モル%であった。

【0046】比較例1

ホスフィン配位子をトリ-tert-ブチルホスフィンからトリ-ortho-トリルホスフィンに変更した以外は実施例1と同様に操作を行った。GC分析の結果、目的物の収率は5.0モル%であった

比較例2

ホスフィン配位子をトリ-tert-ブチルホスフィンからトリ-ortho-トリルホスフィンに変更した以外は実施例2と同様に操作を行った。GC分析の結果目的物の収率は3.2モル%であった。

【0047】比較例3

ホスフィン配位子をトリ-tert-ブチルホスフィンからトリフェニルホスフィンにした以外は実施例2と同様に反応を行った。

【0048】反応終了後、GC分析を行った結果、目的物の収率は7.9%であった。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

識別記号

F I

C O 7 C 211/58

C O 7 C 211/58

211/59

211/59

211/61

211/61

213/02

213/02

217/84

217/84

// C O 7 B 61/00

3 0 0

C O 7 B 61/00

3 0 0

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.